

Magyar Kémikusok Egyesülete Csongrád Megyei
Csoportja és a Magyar Kémikusok Egyesülete
rendezvénye

XXXVII. KÉMIAI ELŐADÓI NAPOK

Program és előadás-összefoglalók



Szegedi Akadémiai Bizottság Székháza
Szeged, 2014. november 3-5.

Szerkesztették:

Bohner Báborka és Endrődi Balázs

SZTE TTIK Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék

ISBN

978-963-9970-53-3

ULTRAHANGOS KEVERTETÉSEL SEGÍTETT ÚJSZERŰ SZINTÉZIS CaAl RÉTEGES KETTŐS HIDROXIDOK ELŐÁLLÍTÁSÁRA

Mészáros Rebeka¹, Szabados Márton^{1,2}, Sipos Pál^{1,3}, Pálinkó István^{1,2}

¹Szegedi Tudományegyetem, Anyag- és Oldatszerkezeti Kutatócsoport, Szeged

²Szegedi Tudományegyetem, Szerves Kémiai Tanszék, Szeged

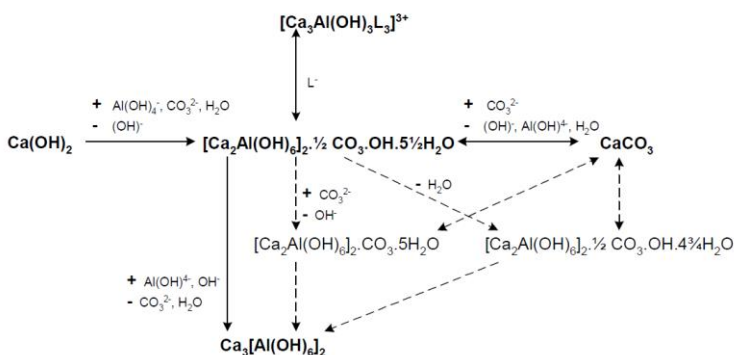
³Szegedi Tudományegyetem Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék, Szeged

Bevezetés

A réteges kettős hidroxidok (layered double hydroxides), röviden LDH-ák különleges, könnyen módosítható réteges szerkezettel rendelkeznek, ezért igen népszerűek mostanában. A legtöbbször használt képviselőjük a hidrotalcitok [1], amelyek réteges szerkezete a brucit szerkezetéből származtatható, csak a Mg(II)-ionok egy része helyett Al(III) ion található a rendszerben. A fémionok körül hidroxidionok találhatóak, oktaédres elrendezésben [2]. Ezen szerkezeteken kívül léteznek még hidrokalumitszerű réteges kettős hidroxidok is [3], ahol a Ca(II)-ion szerepel kétértékű ionként. A rétegekben a Ca(II)-iont hét, a háromértékű ionokat hat hidroxidion koordinálja, ugyanis a Ca(II)-ion lényegesen nagyobb mint a Mg(II)-ion, ezért hét a koordinációs szám. Az egymáson elhelyezkedő rétegek alkotják a réteges kettős hidroxidot, amely magában foglalja a rétegek között található töltéskiegyenlítő anionokat és a rétegek közötti vízmolekulákat.

A réteges kettős hidroxidok újszerű szintéziséhez mechanikai aktiválású, ultrahangos keverésű, vizes közegű kezelést alkalmaztunk. Ilyen előállítási technikával az irodalomban még nem talákoztunk, azonban egy hasonló technikával, a mechano-hidrotermális módszerrel kínai kutatók sikeresen állítottak már elő MgAl-LDH-akat [4].

Kísérleteink során CaAl-LDH előállítását tűztük ki célul, amely a Bayer-oldatok vizsgálatából ismerve, úgymond egy köztterméknek tekinthető abban a reakcióban (1. ábra), amelyben kalcium- és alumínium-hidroxid oldatokból trikalcium-aluminát képződik [5].



1. ábra: Bayer-oldatok reakció térképe

Kísérleti rész

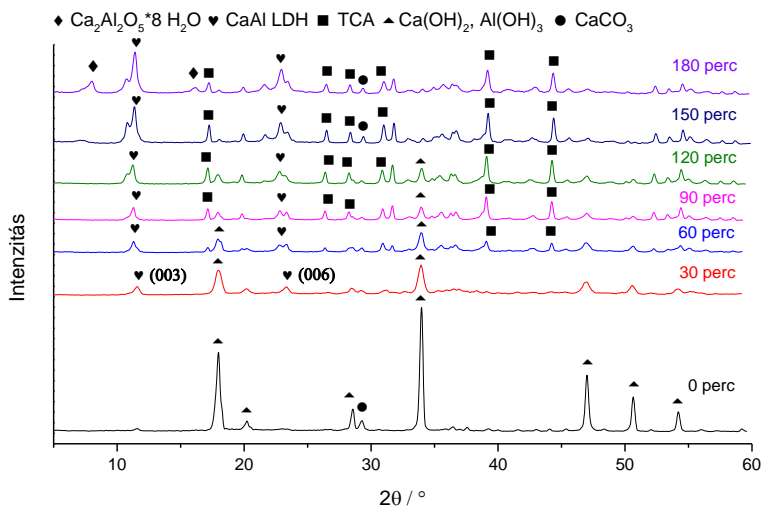
Kiindulási anyagként Ca(OH)_2 -ot és Al(OH)_3 -ot használtunk 2:1 mólarányban. A mechanikai aktiválást egy rázómalomban hajtottuk végre folyadék hozzáadása nélkül, ahol

a 1:100 golyó/minta arányt állítottunk be. Miután az aktiválás megtörtént, a keletkezett keveréket üveg centrifugacsőbe helyeztük, majd 5 ml vizes oldat hozzáadása után ultrahang-kádban (35 kHz, 30 W) kevertettük több órán keresztül a mintákat. A rendszert termosztáttal fűtöttük, és a szintézist 40 °C-on hajtottuk végre.

A keletkezett szilárd fázist többféle szerkezetvizsgáló módszerrel vizsgáltuk meg – röntgendiffraktometriás, pásztázó elektronmikroszkópos, infravörös spektroszkópiás és termogravimetriás méréseket végeztünk.

Eredmények és értékelésük

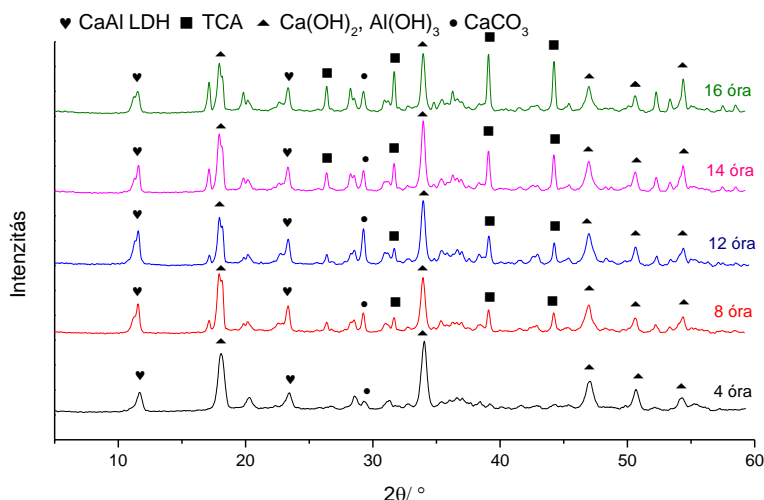
A kísérletek során többféle paramétert változtattunk annak érdekében, hogy kialakítsunk egy optimális előállítási módot a CaAl-LDH szintézisére. Az első paraméter az előőrlés ideje volt. A 2. ábrán jól látható, hogy a CaAl-LDH minden esetben kialakult, hiszen jól láthatóak az LDH-kra általánosan jellemző 003 és 006 reflexiók. Abban az esetben amikor, nem alkalmaztunk előőrlést, akkor LDH nem képződött, így kijelenthető, hogy a mechanikai aktiválás nélkülözhetetlen lépés az LDH-k szintézisében. Az őrlési idő növelésével az LDH mennyisége növekedett, azonban jól láthatóan, igen nagy mennyiségben keletkezett melléktermékként trikálcium-aluminát (TCA). Továbbá a 180 perces őrlés alatt képződött egy kalcium-alumínium-oxid-hidrát melléktermék is. A 150 és 180 perces őrlés esetén megfigyelhető, hogy a már említett folyamatábrán (1. ábra) feltüntetett különböző összetételű CaAl-LDH-k – amelyek rétegtávolsága eltér egymástól – is megjelennek a mintában. A diffraktogramokból megállapítottuk, hogy a mechanikai aktiváláshoz szükséges optimális időtartam 60 perc, hiszen ebben az esetben még alig keletkezett TCA melléktermék, valamint az LDH-khoz tartozó reflexiók intenzitása itt nagyobb, mint 30 perces őrlés esetén, ahol egyébként szintén kevés a melléktermék.



2. ábra: Az előőrlési idő változtatásával kapott minták (4 óra ultrahangos kevertetés, 5 ml desztillált víz)

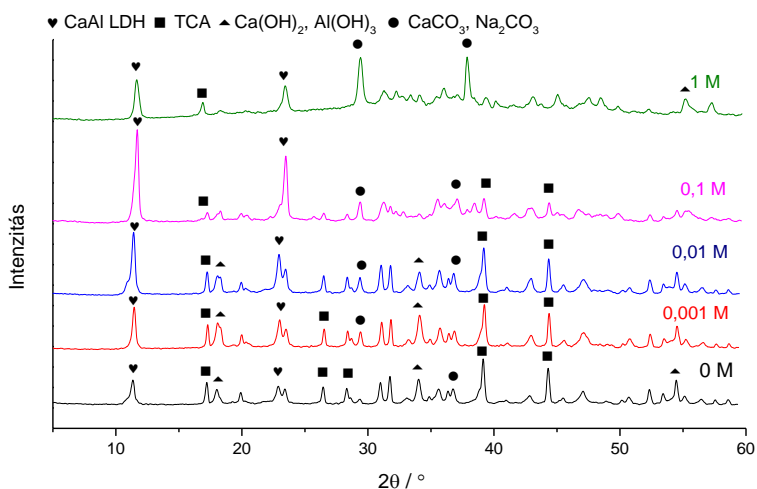
A következő változtatott paraméter az ultrahangos vizes kezelés ideje volt (3. ábra). A szintézis során minden esetben képződött CaAl-LDH, de minél több ideig kezeltük a mintát, annál magasabb volt a TCA szennyezés. Így optimális ultrahangos keverésnek a 4

óra bizonyult, ugyanis itt a legalacsonyabb a melléktermék mennyisége a keletkező LDH mennyiségéhez képest.



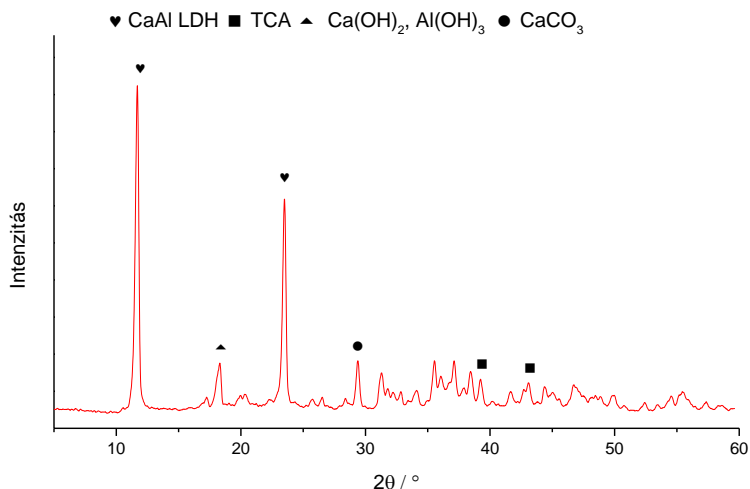
3. ábra: Az ultrahangos kevertetés idejének változtatásával kapott minták (30 perc előőrlés, 5 ml desztillált víz)

A TCA keletkezésének visszaszorítására Na_2CO_3 -oldatot adtunk a rendszerhez különböző koncentrációkban (4. ábra). A koncentráció növelésével egyre nagyobb mennyiségben keletkezett réteges kettős hidroxid, de 1 mol/dm^3 -es Na_2CO_3 -oldat esetén láthatóan visszaszorult az LDH-képződés, feltételezhetően a $\text{Ca}(\text{OH})_2$ egy részéből CaCO_3 képződött, valamint az oldat viszkozitása megnőtt, így a keverés hatékonysága nagymértékben csökkent.



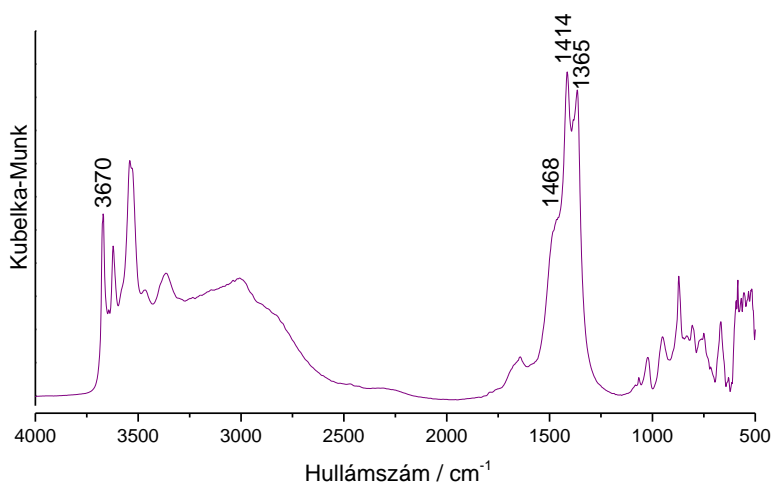
4. ábra: A Na_2CO_3 -oldatok hatása az LDH-k keletkezésére (30 perc előőrlés, 5 ml folyadék, 4 óra ultrahangos keverés)

Kísérleteink szerint tehát az optimális paraméterek: 60 perc előőrlés, 4 óra ultrahangos kezelés és a 0,1 mol/dm³ koncentrációjú Na₂CO₃-oldat használata. Így olyan réteges kettős hidroxid alakult ki, mely már csak minimális mennyiségben tartalmazott TCA-t (5. ábra).



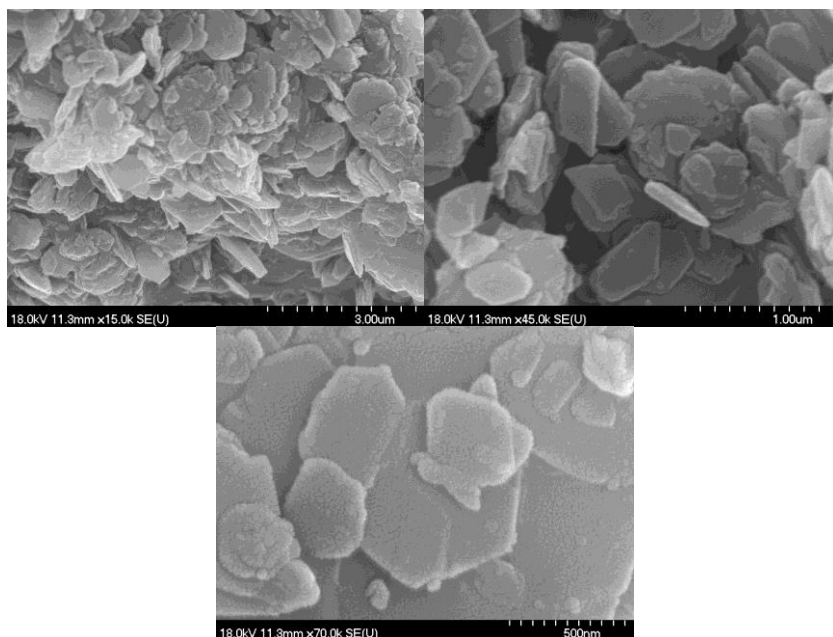
5. ábra: Az optimalizált paraméterekkel készült réteges kettős hidroxid

Az optimális szintézis eredményeként keletkezett CaAl-LDH-t ezután megvizsgáltuk, többek között, infravörös (IR) spektroszkópiával is (6. ábra). A spektrum a réteges kettős hidroxidokra jellemző, jól látható a monomer OH-csoportokra jellemző 3670 cm⁻¹-nél lévő csúcs, a CaCO₃ fázis jelenlétét mutató vibrációs sáv 1468 cm⁻¹-nél, a reverzibilisen abszorbeált CO₃²⁻-ion jele 1414 cm⁻¹-nél, és a rétegek közé beépült CO₃²⁻-ion jele 1365 cm⁻¹-nél.



6. ábra: Optimális paraméterekkel előállított CaAl-LDH IR spektruma

A keletkezett szilárd fázisú anyagot megvizsgáltuk pásztázó elektronmikroszkóppal (SEM) is, a minta morfológiájának megismerése érdekében (7. ábra). A SEM felvételeken jól látható a réteges kettős hidroxidokra jellemző lamellás szerkezet, ami szintén az LDH keletkezésére utal.



7. ábra Az optimális paraméterekkel szintetizált CaAl-LDH SEM képei.

Összefoglalás

Kísérleti munkánk során sikeresen állítottunk elő CaAl-LDH-t, amelyet nagyszámú szerkezetvizsgáló módszerrel alaposan jellemeztünk. Úgy találtuk, hogy ez a mechanikai aktiválással és ultrahangos kevertetéssel segített technika, egy nagyon hatékony módszer, amellyel igen rövid idő alatt állíthatók elő kitűnő kristályossági fokú CaAl-LDH.

- [1] G. Brown,; M.C. Gastuche, *Clay Miner.* **1967** (7) 193.
- [2] Duan X., Lu J., Evans D. G., Assembly Chemistry of Anion-Intercalated Layered Materials in *Modern Inorganic Synthetic Chemistry*, Elsevier, **2011**, Ch 17 pp. 375-404.
- [3] W.H.F. Taylor, *Mineral. Mag.* **1973** (39) 377.
- [4] F. Zhang, N. Du, H. Li, J. Liu, W. Hou, *Solid State Sci.* **2014** (41) 47.
- [5] S. P. Rosenberg, D. J. Wilson, C. A. *Light Metals* **2001**, 19